

通過俄歇電子能譜法和 X 射線光電子能譜法測定氮化鈦塗層的鈦氮比例

吳榮生博士

技術總監

永聯分析有限公司

物理氣相沉積 (PVD) 是一種塗層方法，為產品加上特殊機械、光學、化學或電子性質的薄膜。通過 PVD 施加的常見工業塗層有氮化鈦 (TiN)、氮化鋯 (ZrN)、氮化鉻 (CrN)、氮化鈦鋁 (TiAlN) 等。

舉氮化鈦 (TiN) 為例，此陶瓷型材料具有許多出眾的特性，如低電阻、良好的耐腐蝕性、和相當大的硬度，通常用作在鋼和碳化物的表面薄塗層。它可以用來加硬機床工具和作為錶殼的保護塗層，由於其金色的外觀，它也用於裝飾目的。

為了控制沉積工藝和材料性質，測量塗層的鈦氮比例是必要的。在大多數應用中氮化鈦塗層的厚度小於 5 微米，但有時甚至小於 1 微米以下。常用的分析方法如 EDX 和 XRF 難以測量鈦氮比例，因為這些方法的分析體積有相當大和對低原子序數元素，如碳、氧和氮較不靈敏。因此，表面靈敏高的分析技術如俄歇電子能譜法 (AES) 和 X 射線光電子能譜法 (XPS) 比較適合用於這類薄膜的分析。

利用俄歇電子能譜法分析氮化鈦

俄歇電子能譜法 (AES) 是一種定量分析技術，利用微細的聚焦高能電子束 (高達 20keV) 作為激發源從固體材料的表面激發出俄歇電子。內置的電子能量分析儀能夠測量從表面逸出電子的動能 (KE) 和數量。我們可以從俄歇電子峰的動能和強度確定所檢測的元素和各元素的相對含量。俄歇電子的逸出深度大約是最表面 5 納米，因此俄歇電子能譜法是表面靈敏度非常高的分析方法。以下的分析是由 PHI680 掃描俄歇納米探針進行 (圖 1)



圖 1. PHI680 掃描俄歇納米探針

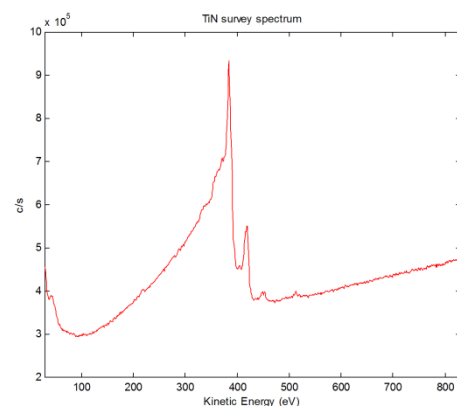


圖 2. 氮化鈦塗層的俄歇電子全譜圖

首先，要進行氮化鈦塗層的定性分析，收集塗層的全譜圖來確定在當中存在的元素（圖 2）。至於定量分析，需要獲得各元素微分譜，檢測出的鈦和氮信號的峰高可計算出元素的相對原子百分比（圖 3）。

用俄歇電子能譜法去量化鈦與氮是一個棘手的問題，因為氮主要峰(N1)與其中一個鈦的主峰(Ti1)在大約 390eV 處重疊（圖 4）。直接使用主峰計算會導致氮含量偏高（Ti : N = 1 : 3.5）。在這種情況下，使用較弱的 N 2 峰（與 Ti1 峰沒有直接重疊）來計算可以得到接近化學計量的鈦與氮比例（Ti : N = 1 : 1.1）。

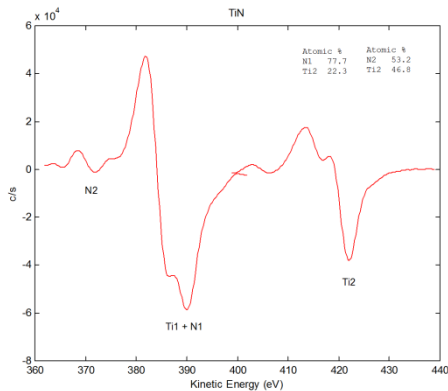


圖 3. 在氮化鈦塗層獲得的鈦和氮微分譜

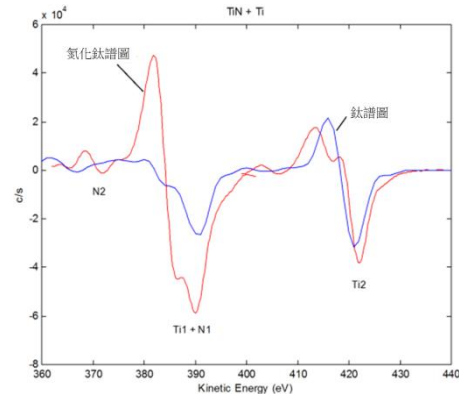


圖 4. 重疊氮化鈦和金屬鈦的微分譜

利用 X-射線光電子能譜法分析氮化鈦

X-射線光電子能譜法（XPS）是定量光譜技術，可測量物料的成份和存在中元素的化學價態。利用單色 X-射線光束($Al\ K\alpha$) 照射物料表面可激發出帶有能量特徵的光電子。內置的電子能量分析儀能夠測量從表面 5 納米逸出光電子的動能(KE)和數量。從光電子峰的結合能（BE, 從 KE 推算）和強度，然後得出元素的身份，化學狀態和相對含量等重要的信息。以下的分析是由 PHI Quantera 掃描 X-射線微探針進行（圖 5）。



圖 5. PHI Quantera 掃描 X 射線微探針

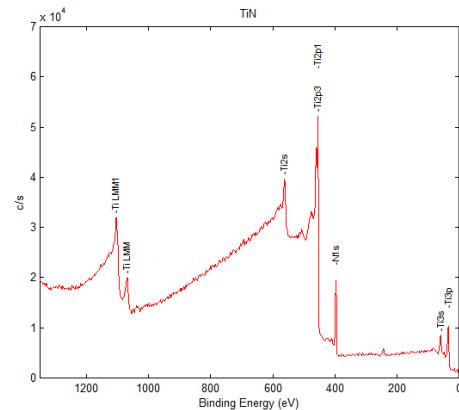


圖 6. 氮化鈦塗層的光電子全譜圖

首先，收集塗層的全譜圖來確定在當中存在的元素（圖 6）。對於定量分析，需要獲得各元素高分辨譜，直接使用 Ti2p 和 N1s 的峰值可以得到化學計量的鈦與氮比例（Ti : N = 1 : 1）（圖 7）。

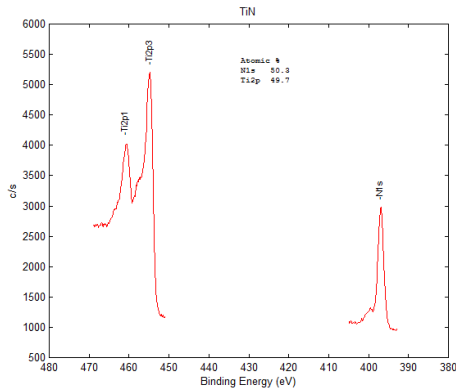


圖 7. 在氮化鈦塗層獲得的鈦(Ti2p)和氮(N1s)高分辨譜

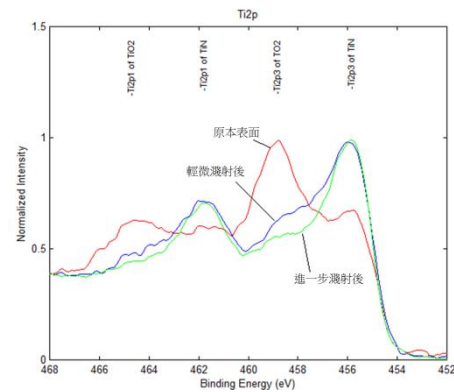


圖 8. 重疊不同濺射處理後的 Ti2p 峰

X-射線光電子能譜法的另外一個優點是其化學分析能力，我們可以從元素的結合能位置看得出其化學狀態的信息。在原本氮化鈦塗層的表面，大部份的鈦信號都是來自二氧化鈦（在 $\sim 459\text{eV}$ 處）而氮化鈦只佔少數（在 $\sim 456\text{eV}$ 處）（圖 8）。利用內置的氬離子槍可有助於濺射樣品表面以除去表面氧化物和污染物，使得鈦和氮比例可以在最小的化學干擾下得出。圖 8 展示氮化鈦塗層在濺射後二氧化鈦的峰值逐漸減少，最後只剩下氮化鈦的峰。